

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

No. 3

(11) Publication number : 2000-044389
(43) Date of publication of application : 15.02.2000

(51) Int.Cl. C30B 29/06
H01L 21/20
H01L 21/208
H01L 21/322

(21) Application number : 11-051784 (71) Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22) Date of filing : 26.02.1999 (72) Inventor : TAMAZUKA MASARO
AIHARA TAKESHI
YOSHIDA CHISA
MIKI KATSUHIKO
AKIYAMA SHOJI
YAGI SHINICHIRO

(30) Priority

Priority number : 10158322 Priority date : 22.05.1998 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF EPITAXIAL SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER AND EPITAXIAL SILICON SINGLE CRYSTAL WAFER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily obtain in high productivity an epitaxial silicon single crystal wafer having high gettering ability, low in heavy metal impurity concentration and high in crystallinity even on a substrate of boron concentration.

SOLUTION: This epitaxial silicon single crystal wafer is obtained according to the following procedure: a nitrogen doped silicon single crystal rod is grown by Czochralski method and then sliced into silicon single crystal wafers and an epitaxial layer is formed on the surface layer of each of the above silicon single crystal wafers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-44389

(P2000-44389A)

(43)公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード(参考) |
|---------------------------|------|--------------|------------|
| C 30 B 29/06 | 502 | C 30 B 29/06 | 502H |
| | 504 | | 504F |
| H 01 L 21/20 | | H 01 L 21/20 | |
| 21/208 | | 21/208 | P |
| 21/322 | | 21/322 | Y |

審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全11頁)

| | | | |
|-------------|------------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平11-51784 | (71)出願人 | 000190149 信越半導体株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号 |
| (22)出願日 | 平成11年2月26日 (1999.2.26) | (72)発明者 | 玉塚 正郎 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社半導体磯部研究所内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平10-158322 | (72)発明者 | 相原 健 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社半導体磯部研究所内 |
| (32)優先日 | 平成10年5月22日 (1998.5.22) | (74)代理人 | 100102532 弁理士 好宮 幹夫 |
| (33)優先権主張国 | 日本 (JP) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エピタキシャルシリコン単結晶ウェーハの製造方法及びエピタキシャルシリコン単結晶ウェーハ

(57)【要約】

【課題】低ボロン濃度の基板においても高いゲッタリング能力をもち重金属不純物濃度が低く結晶性に優れたエピタキシャルシリコン単結晶ウェーハを、高生産性でかつ簡単に作製する。

【解決手段】エピタキシャルシリコン単結晶ウェーハを製造する方法において、チョクラルスキー法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成し、該シリコン単結晶棒をスライスしてシリコン単結晶ウェーハに加工した後、該シリコン単結晶ウェーハの表層部にエピタキシャル層を形成することを特徴とするエピタキシャルシリコン単結晶ウェーハを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法において、チョクラルスキー法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成し、該シリコン単結晶棒をスライスしてシリコン単結晶ウエーハに加工した後、該シリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタキシャル層を形成することを特徴とするエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項2】 前記チョクラルスキー法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドープする窒素濃度を、 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{11}$ atoms/cm³にすることを特徴とする請求項1に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項3】 前記チョクラルスキー法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒にドープする窒素濃度を、 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³にすることを特徴とする請求項1または請求項2に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項4】 前記チョクラルスキー法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒に含有される格子間酸素濃度を、18 ppm以下にすることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項5】 前記シリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタキシャル層を形成する前に、前記シリコン単結晶ウエーハに900°C～シリコンの融点以下の温度の熱処理を加えることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項6】 前記熱処理は、水素、不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを雰囲気として、少なくとも30秒間行うことを特徴とする請求項5に記載したエピタキシャル単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項7】 前記シリコン単結晶ウエーハの抵抗率を、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上にすることを特徴とする請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法。

【請求項8】 請求項1ないし請求項7に記載した方法によって製造されたエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項9】 エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハであって、該エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、チョクラルスキー法によって窒素をドープして育成されたシリコン単結晶棒をスライスして得られたシリコン単結晶ウエーハの表層部に、エピタキシャル層が形成されているものであることを特徴とするエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項10】 前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃

度が、 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{11}$ atoms/cm³であることを特徴とする請求項9に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項11】 前記シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度が、 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³であることを特徴とする請求項9または請求項10に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項12】 請求項11に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハであって、エピタキシャル層表面の欠陥密度が 0.3 個/cm²以下であることを特徴とするエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項13】 前記シリコン単結晶ウエーハの格子間酸素濃度が、18 ppm以下であることを特徴とする請求項9ないし請求項12のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項14】 前記シリコン単結晶ウエーハは、エピタキシャル成長後の酸素析出熱処理により形成される酸素析出物の密度が 1×10^9 個/cm³以上となる数の酸素析出核をシリコン単結晶棒のas-grown状態で有することを特徴とする請求項9ないし請求項13のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項15】 前記シリコン単結晶ウエーハが、表層部にエピタキシャル層を形成する前に、900°C～シリコンの融点以下の温度の熱処理を加えられたものであることを特徴とする請求項9ないし請求項14のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項16】 前記シリコン単結晶ウエーハが、表層部にエピタキシャル層を形成する前に、水素、不活性ガス、あるいはこれらの混合ガス雰囲気下で、少なくとも30秒間の熱処理を加えられたものであることを特徴とする請求項9ないし請求項15のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項17】 前記シリコン単結晶ウエーハは、表層部にエピタキシャル層を形成する前の熱処理後において、ウエーハ表層部の欠陥サイズが $0.135 \mu\text{m}$ 以上の欠陥密度が 0.12 個/cm²以下で、かつ酸素析出熱処理により形成される酸素析出物密度が 1×10^9 個/cm³以上となるものであることを特徴とする請求項15または請求項16に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【請求項18】 前記シリコン単結晶ウエーハの抵抗率が、 $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項9ないし請求項17のいずれか1項に記載したエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有害な重金属不純物濃度が少なく、結晶性に優れたエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの製造方法と、重金属不純物濃度が少

なく、結晶性に優れたエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハに関する。

【0002】

【従来の技術】エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、その優れた特性から広く個別半導体やバイポーラIC等を製造するウエーハとして、古くから用いられてきた。また、MOS LSIについても、ソフトエラーやラッチアップ特性が優れている事から、マイクロプロセッサユニットやフラッシュメモリデバイスに広く用いられている。さらに、シリコン単結晶製造時に導入される、いわゆるGrown-in欠陥によるDRAMの信頼性不良を低減させるため、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの需要はますます拡大している。

【0003】このような半導体デバイスに使用されるエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハ上に重金属不純物が存在すると、半導体デバイスの特性不良を起こしてしまう。特に最先端のデバイスに必要とされるクリーン度は重金属不純物濃度が 1×10^9 atoms/cm³以下と考えられておりシリコンウエーハ上に存在する重金属不純物は極力減少させなければならない。

【0004】このような重金属不純物を低減させる技術の一つとしてゲッタリング技術の重要性がますます高くなっている。従来、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの製造には、ゲッタリング効果の高い、高ボロン濃度の基板（例えば、 3×10^{10} atoms/cm³以上、 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）が用いられており、そのためエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハはチョクラルスキー法により製造された通常抵抗のシリコン単結晶ウエーハに比べて高いデバイス歩留まりが得られていた。

【0005】しかし、最近はCMOSデバイス用のエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの基板として従来よりも低ボロン濃度の基板が用いられる傾向が高くなってきており、高ボロン濃度の基板に比べてゲッタリング能力が低いという問題が生じてきた。また、高ボロン濃度の基板であっても、濃度によってはゲッタリング能力不足が問題となっている。

【0006】また、抵抗率が $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の高ボロン濃度の基板には、エピタキシャル成長中に基板から気化した不純物が再びエピタキシャル層に取り込まれたり、不純物が基板表面からエピタキシャル層内に固相外方拡散によって取り込まれるオートドーピングが発生しやすくなるという問題がある。このオートドーピングにより、エピタキシャル層の抵抗率が変化してしまうため、基板をSiO₂によってCVDコーティングする等の対策が必要であり、生産性及びコストを悪化させる原因となっていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題点に鑑みて為されたもので、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの基板として、高ボロン濃度の基板のゲ

ッタリング能力を向上させ、低ボロン濃度の基板においても高いゲッタリング能力をもち重金属不純物濃度が低く、結晶性に優れたエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを、高生産性でかつ簡単に作製する製造方法を提供することを主たる目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の請求項1に記載した発明は、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法において、チョクラルスキー法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成し、該シリコン単結晶棒をスライスしてシリコン単結晶ウエーハに加工した後、該シリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタキシャル層を形成することを特徴とするエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法である。

【0009】このように、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する方法において、チョクラルスキー法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成し、該シリコン単結晶棒をスライスしてシリコン単結晶ウエーハに加工した後、該シリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタキシャル層を形成するようすれば、シリコン単結晶ウエーハのバルク部では窒素の存在により酸素析出が促進されるので、高濃度にボロンをドープせずにエピタキシャル層形成時に高いゲッタリング効果を有すると共に、高ボロン濃度の基板においてもゲッタリング能力を向上させ、重金属不純物濃度の極めて低いエピタキシャル層を有するエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造することができる。

【0010】この場合、請求項2に記載したように、チョクラルスキー法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒にドープする窒素濃度を、 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{11}$ atoms/cm³にすることが好ましい。これは、窒素によりシリコンウエーハ中の結晶欠陥の成長を充分に抑制するには、 1×10^{10} atoms/cm³以上にするのが望ましいことと、チョクラルスキー法におけるシリコン単結晶の単結晶化の妨げにならないようにするためには、 5×10^{11} atoms/cm³以下とするのが好ましいからである。

【0011】さらにこの場合、請求項3に記載したように、チョクラルスキー法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒にドープする窒素濃度を、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³にすることが好ましい。

【0012】これは、窒素濃度が 1×10^{13} atoms/cm³以上であれば、高温で安定な酸素析出核が、シリコン単結晶棒を育成させた直後のas-grown状態で確実に形成されるため、例えば 1000°C 以上の高温でエピタキシャル成長を行っても、酸素析出核が消滅することなく、エピタキシャル成長後の酸素析出熱処理後に酸素析出物密度が 1×10^8 個/cm³以上となるエピタキシャルウエー

ハをより確実に作製することができるからである。また、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³ 以下であれば、エビタキシャル層に形成される積層欠陥 (S F) などの結晶欠陥は著しく抑制されるからである。なお、本発明における酸素析出熱処理とは、例えば、窒素雰囲気下で 800°C、4 時間の熱処理を行った後、酸素雰囲気下で 1000°C、16 時間の熱処理を行うような処理のことを言う。

【0013】また、請求項 4 に記載したように、ショククラルスキー法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成する際に、該単結晶棒に含有される格子間酸素濃度を、18 ppm (JEIDA: 日本電子工業振興協会規格) 以下にすることが好ましい。このように、低酸素とすれば、シリコンウエーハ中の結晶欠陥の形成を抑制することができるし、表面層での酸素析出物の形成を防止することも出来るため、エビタキシャル層の結晶性に悪影響が生じることも少ない。一方、バルク部では、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、低酸素としても十分にゲッタリング効果を発揮することが出来る。

【0014】さらに、請求項 5 に記載したように、シリコン単結晶ウエーハの表層部にエビタキシャル層を形成する前に、シリコン単結晶ウエーハに 900°C～シリコンの融点以下の温度の熱処理を加えることが好ましい。このように、エビタキシャル層を形成する前に、シリコン単結晶ウエーハに 900°C～シリコンの融点以下の温度の熱処理を加えるようにすれば、シリコン単結晶ウエーハ表面の窒素や酸素を外方拡散することができ、シリコン単結晶ウエーハ表面層の結晶欠陥を極めて少なくすることができるため、エビタキシャル層の結晶性に悪影響が生じることを防ぐことができる。またエビタキシャル層を形成する高温の熱処理を行った際に析出核が溶解してしまい析出が起らなくなるようなこともなく、充分なゲッタリング効果が得られる。

【0015】この場合、請求項 6 に記載したように前記熱処理は、水素、不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを雰囲気として、少なくとも 30 秒間行なうことが好ましい。このように雰囲気が水素、不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスであれば、熱処理によりウエーハ表面に酸化誘起積層欠陥 (OSF) 核が成長したり、成膜が生じるようにならぬことなく、確実にウエーハ表面の酸素や窒素を外方拡散して、ウエーハ表面層の結晶欠陥を減少させることができる。また熱処理時間としては、少なくとも 30 秒間行なえば、熱処理の効果は十分上げることができる。

【0016】そして、本発明の請求項 7 に記載した発明では、シリコン単結晶ウエーハの抵抗率を、0.1Ω·cm 以上にすることとした。本発明の製造方法は、このような高抵抗率のボロン濃度の低いシリコン単結晶ウエーハを用いても、高いゲッタリング効果によって重金属不

純物濃度の低いエビタキシャルウエーハを製造することができるため、CMOS デバイス用等の基板に高抵抗率を要求されるエビタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造する場合であっても充分適用することができる。また、低いボロン濃度であれば、オートドーピングも生じにくいためオートドーピングに対しての処理も不要となり、生産性およびコストの改善が期待できる。

【0017】そして、本発明の製造方法で製造されたシリコン単結晶ウエーハ (請求項 8) は、例えば、請求項 10 9 のように、エビタキシャルシリコン単結晶ウエーハであって、該エビタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、ショククラルスキー法によって窒素をドープして育成されたシリコン単結晶棒をスライスして得られたシリコン単結晶ウエーハの表層部に、エビタキシャル層が形成されているものである。

【0018】そして、この場合、請求項 10 のように、シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度を、 $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{11}$ atoms/cm³ とし、あるいは請求項 11 のように 20 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³ とすることができる。このように、適切に窒素ドープ量を制御されたシリコン単結晶ウエーハにエビタキシャル層を形成されたエビタキシャルウエーハは、エビタキシャル層の結晶性がさらに向上したものとなる。

【0019】特に、請求項 11 に記載したように、シリコン単結晶ウエーハの窒素濃度を、 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14}$ atoms/cm³ とした場合は、請求項 12 に記載したように、エビタキシャル層表面の欠陥密度を 0.3 個/cm² 以下とすることができます。このように本発明のエビタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、適量の窒素をドープ 30 されている場合、エビタキシャル層表面の欠陥密度を確実に 0.3 個/cm² と極めて小さなものとすることができます。このように高いエビタキシャル層の結晶性のため、このエビタキシャルウエーハをデバイス作製に用いた場合は、酸化膜耐圧特性等の劣化が起らにくく、デバイス作製の歩留りを著しく向上させることができる。

【0020】また請求項 13 のように、シリコン単結晶ウエーハの酸素濃度を、18 ppm 以下とすることもできる。このように、低酸素濃度のシリコン単結晶ウエーハの表面にエビタキシャル層を形成されたエビタキシャルウエーハであれば、表面層での酸素析出物の形成により、エビタキシャル層の結晶性に悪影響が生じることも少ない。一方、バルク部では、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、低酸素としても十分にゲッタリング効果を有するものとなる。

【0021】さらに請求項 14 のように、前記シリコン単結晶ウエーハは、エビタキシャル成長後の酸素析出熱処理により形成される酸素析出物の密度が 1×10^6 個/cm³ 以上となる数の酸素析出核をシリコン単結晶棒の as-grown 状態で有するものとすることができる。ここで as-grown 状態とは、シリコン単結晶棒を引き上げた後、全 50

く熱処理が行われていない状態もしくは、通常行われるドナー消去熱処理のみが行われた状態のことを言う。

【0022】本発明のエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、窒素をドープしてシリコン単結晶棒を成長させるため、シリコン単結晶棒を成長させた直後のas-qro_{rn}状態において、高温で安定な酸素析出核を多数有している。そのため高温のエピタキシャル成長をおこなっても、酸素析出核が消滅することなく、エピタキシャル成長後の析出熱処理後に、酸素析出物密度が 1×10^6 個/cm³以上となる、高いゲッタリング効果を持つものとすることはできる。

【0023】この場合、請求項15に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハが、表層部にエピタキシャル層を形成する前に900°Cへシリコンの融点以下の温度の熱処理を加えられたものとすることができる。エピタキシャル成長前に熱処理を行えば、エピタキシャル層に形成される積層欠陥(SF)のような欠陥の発生が抑制される。そのため、このようなシリコン単結晶ウエーハの表層部にエピタキシャル層が形成されているエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハであれば、シリコン単結晶ウエーハの表層部は結晶欠陥がきわめて少なく、バルク部は高いゲッタリング効果を有するため、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの表層部のエピタキシャル層は結晶性がきわめて良好で重金属不純物濃度がきわめて低いものとなる。

【0024】また、この場合請求項16に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハが、表層部にエピタキシャル層を形成する前に、水素、不活性ガス、あるいはこれらの混合ガス雰囲気下で、少なくとも30秒間の熱処理を加えられたものとすることができる。このような雰囲気下で熱処理を施されたものであれば、熱処理後によりウエーハ表面にOSFの発生や成膜等の悪影響が及ぶことはない。さらに熱処理時間は少なくとも30秒以上施せば良く、短時間の熱処理で済むため、高い生産性で処理することができる。

【0025】そして、請求項17に記載したように、前記シリコン単結晶ウエーハは、表層部にエピタキシャル層を形成する前の熱処理後において、ウエーハ表層部の欠陥サイズが0.135μm以上の欠陥密度が0.12個/cm³以下で、かつ酸素析出熱処理により形成される酸素析出物密度が 1×10^6 個/cm³以上となるものとすることはできる。

【0026】このように本発明のエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハは、エピタキシャル層を形成する前のウエーハは、その表層部においては、0.135μm以上の欠陥密度が0.12個/cm³以下と、欠陥のサイズ及び密度ともに極めて小さなものとなる。一方、バルク部では酸素析出物密度が 1×10^6 個/cm³以上と大きなものとなるため、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの表層部のエピタキシャル層は結晶性がきわめて良好で

重金属不純物濃度がきわめて低いものとなる。

【0027】また、請求項18に記載したように、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハのシリコン単結晶ウエーハの抵抗率が0.1Ω·cm以上とすることができるため、最近のCMOSデバイス用のエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハに適用することができ、オートドーピングの問題が起りにくく、生産性の高いエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハとなる。

【0028】以下、本発明についてさらに詳述するが、10 本発明はこれらに限定されるものではない。本発明は、CZ法によってシリコン単結晶育成中に窒素をドープする技術によって得られた、高いゲッタリング効果を有する高生産性のシリコン単結晶ウエーハを、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを製造するための基板ウエーハに供することにより、高いゲッタリング効果を有し重金属不純物濃度が極めて小さい結晶性に優れたエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを高生産性で得ることが出来ることを見出し、諸条件を精査して本発明を完成させたものである。

20 【0029】すなわち、窒素をシリコン単結晶中にドープすると、シリコン中の酸素原子の凝集が助長され、酸素析出物密度が高くなることが指摘されている(T.Abe and H.Takeno, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. Vol.262, 3, 1992)。この効果は酸素原子の凝集過程が、均一核形成から不純物窒素を核とした不均一核形成に移行するためであると考えられる。

【0030】したがって、CZ法によりシリコン単結晶を育成する際に窒素をドープすれば、酸素析出物密度の高いシリコン単結晶およびこれを加工してシリコン単結晶ウエーハを得ることができる。そしてこのシリコン単結晶ウエーハを基板としてエピタキシャル層を成長させることにより、同じ酸素濃度でも窒素をドープしていない基板に比べて高い酸素析出物密度を得ることができ、その結果として、きわめて重金属不純物欠陥の少ないエピタキシャル層を成長することができる。

【0031】そして、このようにシリコン単結晶育成時に窒素をドープして製造されたシリコン単結晶ウエーハは、たとえ低ボロン濃度であっても高いゲッタリング効果を有するため、高抵抗基板表面にエピタキシャル層を成長させた場合でも、重金属不純物をゲッタリングして除去したエピタキシャルシリコンウエーハを製造することができる。また、このように低ボロン濃度の基板表面にエピタキシャル成長を行えば、オートドーピングの問題が生じないため、オートドーピングに対する対策も不要となり、生産性およびコストの改善が期待できる。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明において、CZ法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成するには、例えば特開昭60-251190号に記載されているような公知の方法によれば良い。

【0033】すなわち、CZ法は、石英ルツボ中に収容された多結晶シリコン原料の融液に種結晶を接触させ、これを回転させながらゆっくりと引き上げて所望直径のシリコン単結晶棒を育成する方法であるが、あらかじめ石英ルツボ内に窒化物を入れておくか、シリコン融液中に窒化物を投入するか、雰囲気ガスを窒素を含む雰囲気等とすることによって、引き上げ結晶中に窒素をドープすることができる。この際、窒化物の量あるいは窒素ガスの濃度あるいは導入時間等を調整することによって、結晶中のドープ量を制御することが出来る。

【0034】このように、CZ法によって単結晶棒を育成する際に、窒素をドープすることによって、導入されるGrown-in欠陥の成長を抑制することができるとともに、シリコン中の酸素原子の凝縮を助長し、酸素析出物密度を高くすることができます。この方法は、引き上げ速度を遅くしたりする必要はなく、従来の製造装置を用いて容易に実施可能な方法であるため、新たに製造装置の増設等を必要とせず、高い生産性でシリコン単結晶を製造できる。

【0035】窒素をシリコン単結晶中にドープすると、シリコン中の酸素原子の凝集が助長され、酸素析出物密度が高くなる理由は、前述の通り酸素原子の凝集過程が、均一核形成から不純物窒素を核とした不均一核形成に移行するためであると考えられる。従って、ドープする窒素の濃度は、十分に不均一核形成を引き起こす、 $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^3$ 以上にするのが好ましい。これによって酸素析出物密度を充分に高くすることができます。一方、窒素濃度が、シリコン単結晶中の固溶限界である $5 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^3$ を越えると、シリコン単結晶の単結晶化そのものが阻害されるので、この濃度を越えないようになることが好ましい。

【0036】さらに、窒素濃度は $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ にすることが好ましい。これは、窒素濃度が $1 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上であれば、高温で安定な酸素析出核がas-grown状態で確実に形成されるため、例えば 1000°C 以上の高温でエピタキシャル成長を行っても、酸素析出核が消滅することなく、析出熱処理後に酸素析出物密度が $1 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^3$ 以上となるエピタキシャルウエーハをより確実に作製することができ、また窒素濃度が $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、エピタキシャル層に形成される積層欠陥(SF)などの結晶欠陥は著しく抑制されるからである。なお、as-grown状態での酸素析出核を直接測定することはできないが、析出熱処理を行った後の酸素析出密度を測定することにより、間接的に評価できる。

【0037】また、本発明では、CZ法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成する際に、単結晶棒に含有される酸素濃度を、 18 ppm 以下にするのが好ましい。シリコン単結晶中の酸素濃度が 18 ppm を越えると、エピタキシャル層の結晶性を低下させる酸

素析出物等の欠陥がシリコン単結晶表面に形成されやすくなるので、このように低酸素とすれば、表面層での酸素析出物の形成を防止することができ、エピタキシャル層の結晶性に悪影響が生じることを防ぐことができる。一方、バルク部では、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、低酸素としても十分にゲッタリング効果を発揮することが出来る。

【0038】シリコン単結晶棒を育成する際に、含有される酸素濃度を上記範囲に低下させる方法は、従来から慣用されている方法によれば良い。例えば、ルツボ回転数の減少、導入ガス流量の増加、雰囲気圧力の低下、シリコン融液の温度分布および対流の調整等の手段によって、簡単に上記酸素濃度範囲とすることが出来る。

【0039】こうして、CZ法において所望濃度の窒素がドープされ、結晶欠陥が少ないとともに所望濃度の酸素を含有する、シリコン単結晶棒が得られる。これを通常の方法にしたがい、内周刃スライサあるいはワイソーラ等の切断装置でスライスした後、面取り、ラッピング、エッチング、研磨等の工程を経てシリコン単結晶ウエーハに加工する。もちろん、これらの工程は例示例挙したにとどまり、この他にも洗浄、熱処理等種々の工程があり得るし、工程順の変更、一部省略等目的に応じ適宜工程は変更使用されている。

【0040】次に、エピタキシャル成長を行う前に、得られたシリコン単結晶ウエーハに $900^{\circ}\text{C} \sim$ シリコンの融点以下の温度の熱処理を加えることが好ましい。この熱処理をエピタキシャル層を形成する前に行うことによりシリコン単結晶ウエーハ表面の窒素や酸素を外方拡散させることができる。

【0041】シリコン単結晶ウエーハ表面の窒素を外方拡散するのは、窒素の酸素析出促進効果により、シリコン単結晶ウエーハ表面層のエピタキシャル層を形成する領域で酸素が析出し、これに基づく欠陥の形成により、エピタキシャル層に悪影響を及ぼすこと(SFの発生など)を防止するためである。

【0042】この場合、窒素のシリコン中での拡散速度は、酸素より著しく速いので、熱処理を加えることによって、確実に表面の窒素を外方拡散することができる。具体的な熱処理の条件としては、 $900^{\circ}\text{C} \sim$ シリコンの融点以下、より好ましくは $1100^{\circ}\text{C} \sim 1250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で行なうのが好ましい。このような温度範囲で熱処理をすることによって、十分にシリコン単結晶ウエーハ表面層の窒素を外方拡散できるとともに、同時に酸素をも外方拡散させることができるので、表面層における酸素析出物に起因する欠陥の発生をほぼ完全に防ぎ、エピタキシャル層の結晶性に悪影響が及ぶことを防ぐことが出来る。

【0043】また、窒素濃度が低い場合には、エピタキシャル成長を行う前に上記の熱処理を行わず、直接エピタキシャル成長のための高温熱処理が加わると、酸素析

11

出核が溶解してしまい、その後の熱処理によっても充分析出が起こらず、ゲッタリング効果が得られない場合があるが、エピタキシャル成長の高温熱処理を行う前に上記のような熱処理を行えば、エピタキシャル層形成時に充分なゲッタリング効果を得ることができ、重金属不純物濃度のきわめて低いエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを得ることができる。

【0044】この熱処理をする際の雰囲気としては、特に限定されるものではなく、水素、またはアルゴン等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガス、場合によっては酸素等であっても良い。しかし、雰囲気が酸素の場合は熱処理条件次第ではウエーハ表面のOSF核を成長させることができ、表面に酸化膜が成膜されることもある。表面に酸化膜が形成されてしまうと、この酸化膜を除去する工程が必要となるため、水素、アルゴン等の膜形成のない雰囲気の方が好ましい。

【0045】また、熱処理に使用する装置としては、熱処理時間が例えば5分以下の比較的短時間の場合には、RTA (Rapid Thermal Annealing) 装置として知られているランプ加熱器などの加熱方式を用いた急速加熱・急速冷却装置を用いたり、エピタキシャル成長装置を用いて、熱処理とエピタキシャル堆積を連続的に行うようすれば、高い生産性で処理できる。また、熱処理を比較的長時間行う場合には、同時に数十枚以上のウエーハの熱処理が可能なヒーター加熱方式の熱処理炉を用いてバッチ処理すると効率的である。

【0046】また、本発明においては、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの基板ウエーハに高ボロン濃度の基板を用いずに、例えば、抵抗率が $10\ \Omega\cdot\text{cm}$ の低ボロン濃度の基板を用いることができる。このような低ボロン濃度の基板であればオートドーピングの問題が生じないため、基板の裏面を SiO_2 によってCVDコーティングを行う等の処理を行う必要がない。そのため、生産性およびコストの改善が期待できる。

【0047】一方、シリコン単結晶ウエーハのバルク部においては、窒素の存在により酸素析出が促進されるので、ゲッタリング効果の高いものとなり、たとえ低ボロン濃度のシリコン単結晶ウエーハであっても十分にゲッタリング効果を発揮することが出来るものとなる。このため、高抵抗の基板上にもきわめて重金属不純物欠陥のため、少ないエピタキシャル層を形成することができる。

【0048】
【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1、比較例1) CZ法により、直径18インチの石英ルツボに、所定の濃度のボロンを添加した原料多結晶シリコンをチャージし、直径6インチ、P型、方位<100>の結晶棒を、通常の引き上げ速度である、 1.0 mm/m in の速度で6本引き上げた。そのうち

4本の引き上げでは、原料中にあらかじめ窒化珪素膜を有するシリコンウエーハを投入しておいたが、残り2本の結晶の引き上げでは窒素をドープしなかった。また、いずれの結晶とも、引き上げ中ルツボ回転を制御して、単結晶中の酸素濃度が 16 ppm (JEIDA) となるようにした。

【0049】窒素をドープした方の4本の結晶棒の尾部の窒素濃度をFT-IRにより測定したところ、内2本は $1.0 \times 10^{14}\text{ atoms/cm}^3$ であり、残りの2本は $5.0 \times 10^{14}\text{ atoms/cm}^3$ であった(窒素の偏析係数は非常に小さいので、結晶棒の直胴部の濃度はこの値以下となる)。また、6本すべての単結晶棒の酸素濃度をFT-IRにより測定したところ、どの結晶も 16 ppm の酸素濃度となっていることを確認した。

【0050】ここで得られた6本の単結晶棒から、ワイヤソーを用いてウエーハを切り出し、面取り、ラッピング、エッティング、鏡面研磨加工を施して、窒素のドープの有無、ドープ量以外の条件はほぼ同一とした、3種類の直径6インチのシリコン単結晶鏡面ウエーハを6枚作製した。この6枚のシリコン単結晶鏡面ウエーハの抵抗率を測定したところ6本とも $10\ \Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0051】これらの3種類の窒素ドープ量をもつ6枚のas-grown状態のシリコン単結晶ウエーハの表面に、各々窒素ドープ量が同じ2枚のシリコンウエーハのうち1枚は 1200°C で、もう1枚は 1125°C で $5\ \mu\text{m}$ 厚さのシリコンエピタキシャル成長を行った。エピタキシャル成長炉はシリンドラタイプのベルジャ内にシリコン基板を載置するセセプタを配置したもので、加熱方式は輻射加熱方式のものとした。これに $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$ を導入することによってシリコンウエーハ上にシリコンをエピタキシャル成長させた。そして、いずれのウエーハも、 N_2 ガス雰囲気により 800°C で4時間の熱処理の後、 O_2 ガス雰囲気により 1000°C で16時間の熱処理により、酸素析出物を析出させた。この後、これらのエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハのゲッタリング効果を、シリコンウエーハのバルク中の酸素析出物濃度で評価した。

【0052】この酸素析出物濃度の測定はOPP (Optical Precipitate Profiler) 法で行った。このOPP法は、ノルマルスキータイプ微分干渉顕微鏡を応用したもので、まず光源からでたレーザ光を偏光プリズムで2本の直交する 90° 位相が異なる直線偏光のビームに分離して、ウエーハ鏡面側から入射させる。この時1つのビームが欠陥を横切ると位相シフトが生じ、もう1つのビームとの位相差が生じる。この位相差をウエーハ裏面透過後に、偏光アナライザーにより検出することにより欠陥を検出する。

【0053】この測定結果を図1に示した。ここで図1の左から、窒素ドープ無し、窒素ドープ量 $1.0 \times 10^{14}\text{ atoms/cm}^3$ 、窒素ドープ量 $5.0 \times 10^{14}\text{ atoms/cm}^3$ の

酸素析出物欠陥密度を示し、円形プロットは1200°Cでエピタキシャル成長を行った場合で、三角形プロットは1125°Cでエピタキシャル成長を行った場合の酸素析出物欠陥密度を示す。

【0054】図1より、窒素ドープ量が 1.0×10^{14} atoms/cm³の場合も、 5.0×10^{14} atoms/cm³の場合も、エピタキシャル成長時の温度にかかわらず同様に高い酸素析出物密度を示しており、高いゲッタリング効果を有していることがわかる。一方、窒素ドープを行わなかった場合は、いずれの場合も酸素析出物密度は低く、ゲッタリング効果が低いことがわかる。すなわち、窒素ドープしたウエーハは、1100°C以上の高温エビ成長を行ってもas-grown状態での酸素析出核が消滅することなく、析出熱処理を加えると確実に高密度の酸素析出物が得られるエピタキシャルウエーハを作製することができる。

【0055】(実施例2、比較例2)実施例1と同様のCZ法により、直径8インチ、P型(ボロンドープ)、方位<100>の単結晶棒を引き上げた。引き上げ速度は1.0 mm/min、1.8 mm/minの2種類とし、原料中に投入する窒化珪素膜付きウエーハの量を調整して、窒素濃度が 5×10^{12} 、 5×10^{13} 、 1×10^{14} 、 5×10^{14} atoms/cm³の4種類の単結晶棒と、比較例として引上げ速度1.0 mm/minで窒素ノンドープの単結晶棒を引き上げ、これらから窒素濃度の異なるシリコン単結晶鏡面ウエーハを作製した。作製されたシリコン単結晶鏡面ウエーハの抵抗率はいずれも約10Ω·cm、酸素濃度は10.5~17.5 ppm (JEIDA)の範囲であった。

【0056】次に、エピタキシャル成長装置を用いて、これらのシリコン単結晶ウエーハの表面に、1150°Cで1分間の水素ベークに続き、1170°Cで3μmの厚さのシリコンエピタキシャル成長を行なった。そして、これらのエピタキシャルウエーハに実施例1と同じ方法により析出熱処理および酸素析出物測定を行なった。その結果を図2に示した。図2の結果より、実施例1と同様に、窒素ドープしたウエーハは、1000°C以上のエピタキシャル成長を行なっても、as-grown状態での酸素析出核が消滅することなく、析出熱処理を加えると確実に酸素析出物が形成されていることがわかる。尚、図中の表記 $1.0E+10$ は 1.0×10^{10} を示している。

【0057】(実施例3)実施例1と同様のCZ法により、直径8インチ、P型(ボロンドープ)、方位<100>の単結晶棒を引き上げた。引き上げ速度は1.0 mm/min、1.8 mm/minの2種類とし、原料中に投入する窒化珪素膜付きウエーハの量を調整して、窒素濃度が 1×10^{12} ~ 1×10^{14} atoms/cm³となる複数の単結晶棒を作製し、これから窒素濃度の異なる複数枚のシリコン単結晶鏡面ウエーハを作製した。作製されたシリコン単結晶鏡面ウエーハの抵抗率は約10Ω·cm、

酸素濃度は10~18 ppm (JEIDA)の範囲であった。

【0058】次に、エピタキシャル成長装置を用いてこれらのシリコン単結晶ウエーハの表面に、1130°Cで1分間の水素ベークに続き、1090°Cで15μm厚さのシリコンエピタキシャル成長を行なった。そして、エピタキシャル成長後の表面の積層欠陥(SF)などの結晶欠陥密度をSP1 (KLAテクノロジーズ社製商品名)により行い、その結果を図3に示した。また、これらのエピタキシャルウエーハに実施例1と同じ方法により析出熱処理および酸素析出物測定を行なった。その結果、いずれのウエーハも 1×10^8 個/cm³以上の酸素析出物密度を有していることが判った。

【0059】これらの結果から、窒素濃度が 1×10^{13} ~ 1×10^{14} atoms/cm³であれば、エピタキシャル層表面の結晶欠陥の数は、8インチウエーハで100個以下、すなわち、約0.3個/cm²以下の欠陥密度であり、かつ 1×10^8 個/cm³以上の酸素析出物密度を有するシリコンエピタキシャルウエーハが確実に得られることがわかった。

【0060】(実施例4)実施例1と同様のCZ法により、直径6インチ、P型(ボロンドープ)、方位<100>の単結晶棒を引き上げ速度1.0 mm/minで引き上げた。また、原料中に投入する窒化珪素膜付きウエーハの量を調整し、窒素濃度が 1×10^{14} ~約 5×10^{14} atoms/cm³となるようにして、この単結晶棒からシリコン単結晶鏡面ウエーハを作製した。作製されたシリコン単結晶鏡面ウエーハの抵抗率は約10Ω·cm、酸素濃度は約16 ppm (JEIDA)であった。

【0061】次に、これらのウエーハにエピタキシャル成長する前の熱処理としてランプ加熱式のRTA (Rapid Thermal Annealing) 装置であるシュティックマイクロテック インターナショナル社製のSHS-2800を用いて熱処理を行なった。この時の熱処理条件は、1200°C、0~3600秒、雰囲気はH₂ 25%、Ar 75%である。尚、60秒以上の熱処理は、60秒の熱処理を繰り返して行い、その合計時間を熱処理時間とした。

【0062】その熱処理前後のウエーハ表面の欠陥数(欠陥サイズ0.135μm以上)を日立製作所OSDA (Optical Shallow Defect Analyzer) を用いて調査し図4に示した。また、これらのエピタキシャル成長前のウエーハに実施例1と同じ方法により析出熱処理を施し、ウエーハのバルク中の欠陥密度(BMD密度: Bulk Micro Defect密度)を、Bio-Rad社製、非破壊検査装置OPP (Optical Precipitate Profiler) を用いて深さ30μmの領域を調査した結果を図5に示す。図4、5の結果から、アニール時間30秒以上で確実に表層欠陥は減少するが、ゲッタリング源となるBMD密度には顕著な差が生じていないことが判る。すなわち、エピタキ

シャル成長前の熱処理により、表層部のサイズが0.1 35 μm 以上の欠陥数が6インチウエーハで20個以下、すなわち約0.12個/ cm^2 以下の欠陥密度であり、しかも酸素析出熱処理により形成される酸素析出物の密度が 1×10^9 個/ cm^2 以上となるウエーハが作製されたことがわかる。

【0063】次に、この熱処理を施したウエーハの表面に、エピタキシャル成長装置を用いて1130°C 1分間の水素ピークに続き、1090°Cで15 μm の厚さのシリコンエピタキシャル成長を行ない、このエピタキシャルウエーハの酸化膜耐圧特性（TZDB特性およびTDDDB特性）を測定した。その結果を図6、7に示した。

【0064】ここで、図6のTZDBの良品率とはゲート酸化膜厚25 nm、ゲート面積8 mm^2 、判定電流値1 mA/ cm^2 、室温の条件下で、酸化膜耐圧が8 MV/ cm 以上を有するものの率であり、図7のTDDDBの良品率とは、ゲート酸化膜厚25 nm、ゲート面積4 mm^2 、ストレス電流値0.01 A/ cm^2 、室温の条件下で、酸化膜耐圧25 C/ cm^2 以上を有するもの、もしくはゲート酸化膜厚25 nm、ゲート面積4 mm^2 、ストレス電流値0.01 A/ cm^2 、100°Cの条件下で、酸化膜耐圧が5 C/ cm^2 以上を有するものの率である。図6、7の結果からエピタキシャル成長前の熱処理時間が30秒以上でそれらの良品率が確実に向上し、120秒以上では95%以上の良品率が得られることが判る。

【0065】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0066】例えば、本発明においてチョクラルスキー法によって窒素をドープしたシリコン単結晶棒を育成するに際しては、融液に磁場が印加されているか否かは問われないものであり、本発明のチョクラルスキー法にはいわゆる磁場を印加するMCZ法も含まれる。

【0067】また、エピタキシャル成長を行うにあたっても、CVDによるエピタキシャル成長に限られず、M

BEによりエピタキシャル成長を行いエピタキシャルシリコン単結晶基板を製造する場合にも本発明を適用することができる。

【0068】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、エピタキシャルシリコン単結晶ウエーハの基板として窒素をドープしたシリコンウエーハを用いることにより、高ボロン濃度の基板のゲッタリング能力を向上させ、低ボロン濃度の基板においても高いゲッタリング能力をもち重金属不純物濃度が低く結晶性に優れたエピタキシャルシリコン単結晶ウエーハを、高生産性でかつ簡単に作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1、比較例1において、酸素析出物を析出させる熱処理の後、OPP法によるウエーハの酸素析出物欠陥密度の測定結果を示す結果図である。

【図2】 実施例2、比較例2において、エピタキシャル成長後に酸素析出物を析出させる熱処理を行った後、OPP法によるウエーハの酸素析出物欠陥密度の測定結果を示す結果図である。

【図3】 実施例3において、エピタキシャル成長後における表面の結晶欠陥の測定結果を示す結果図である。

【図4】 実施例4において、エピタキシャル成長前にウエーハに熱処理を施し、その熱処理前後におけるウエーハ表面の欠陥数の測定結果を示す結果図である。

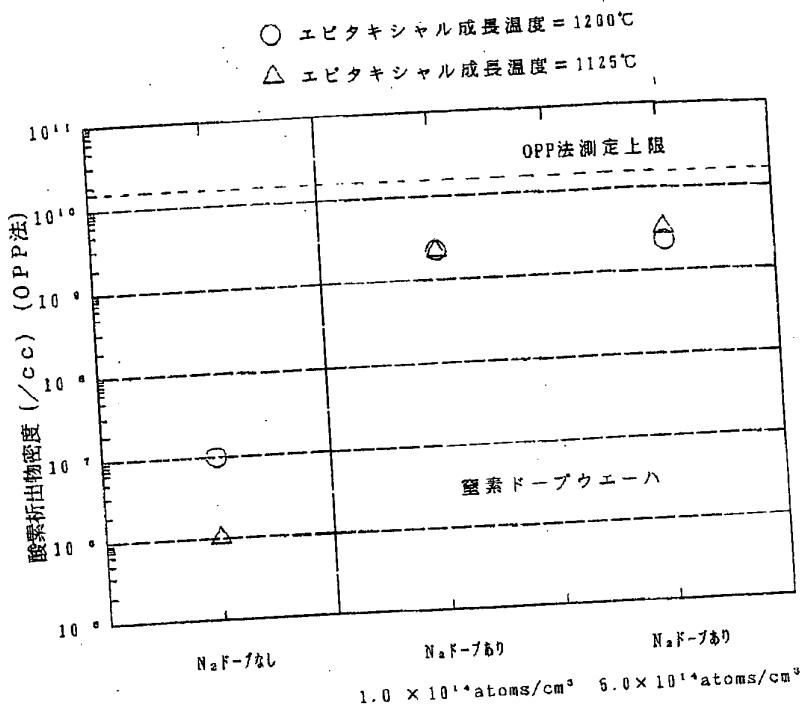
【図5】 実施例4において、エピタキシャル成長前にウエーハに熱処理を施し、その熱処理前後におけるウエーハバルク中の欠陥密度の測定結果を示す結果図である。

【図6】 実施例4において、エピタキシャル成長後のウエーハにおけるTZDBの良品率の測定結果を示す結果図である。

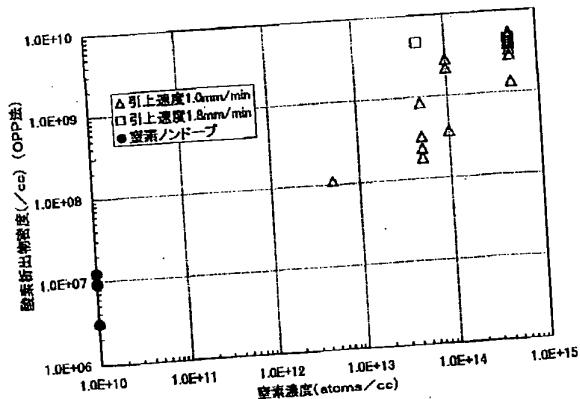
【図7】 実施例4において、エピタキシャル成長後のウエーハにおけるTDDDBの良品率の測定結果を示す結果図である。

(10)

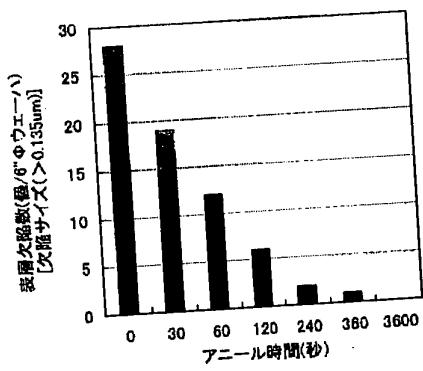
【図1】



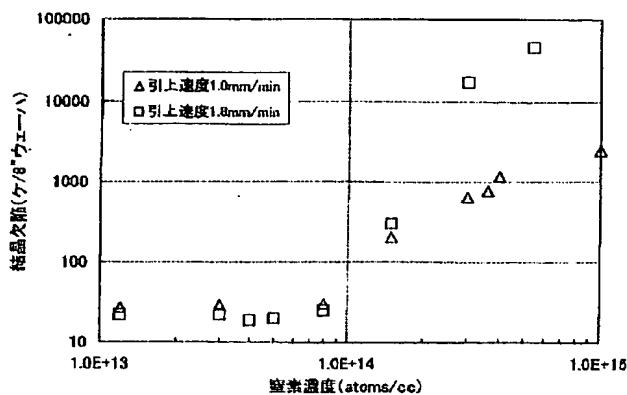
【図2】



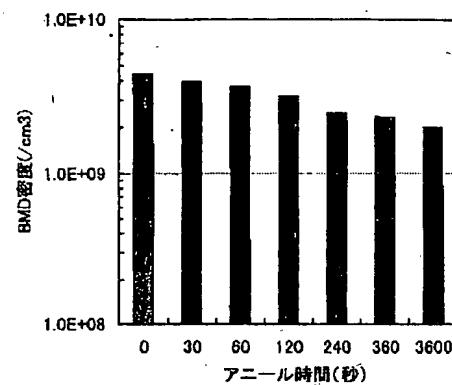
【図4】



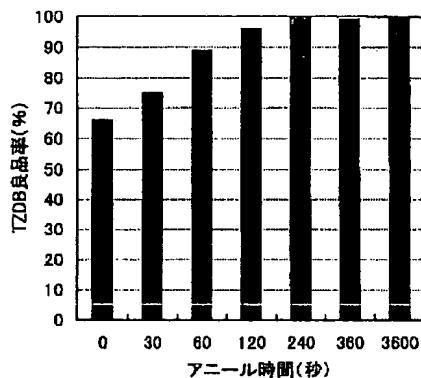
【図3】



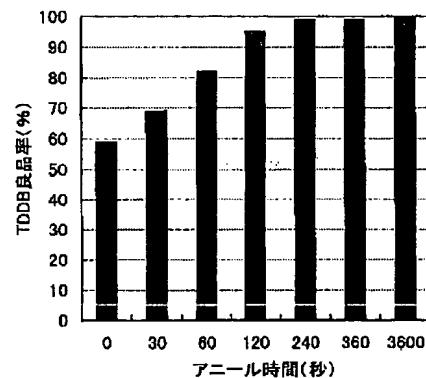
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの焼き

(72)発明者 吉田 知佐
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内
(72)発明者 三木 克彦
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内

(72)発明者 秋山 昌次
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社半導体磯部研究所内
(72)発明者 八木 真一郎
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半
導体株式会社磯部工場内